

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$

Бермешев Т.В., Бабицкий Н.А.

научный руководитель: профессор, д-р хим. наук, Жереб В.П.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

irbis_btv@mail.ru

Оксид висмута, а также содержащие его бинарные и многокомпонентные системы, широко используются для получения стекол, электронных и оптических материалов. Расплав Bi_2O_3 нетоксичен, обладает высокой химической активностью, обеспечивающей взаимодействие практически со всеми веществами. Оксидные висмутсодержащие фазы используются как катализаторы в химической технологии, а также применяются в качестве сцинтилляторов в ядерной физике, физике высоких энергий, компьютерной томографии и геологии, для создания химических источников тока, высокотемпературных топливных элементов и высокотемпературных сверхпроводящих материалов. Получение метастабильных фаз открывает возможности синтеза новых энергонасыщенных материалов. В этом случае необходимы надежные фазовые диаграммы метастабильных равновесий в оксидных висмутсодержащих системах. Метастабильные равновесия в таких системах реализуются при кристаллизации медленно (от 10 град/мин) охлаждаемых переохлажденных расплавов, что позволяет использовать для построения фазовых диаграмм термический анализ (ДТА), но практически исключает возможность применения высокотемпературного рентгенофазового анализа (РФА). Поэтому построенные только по результатам термического анализа фазовые диаграммы метастабильного равновесия у разных авторов довольно сильно отличаются по характеру субсолидусных отношений.

В настоящей работе были исследованы метастабильные равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, в области составов, содержащих 22 мол. % GeO_2 . Ряд ученых (Жереб В.П., Скориков В.М., Горсмит Г. и др) считают, что в указанном интервале составов в метастабильном состоянии образуется широкая область твердых растворов на основе высокотемпературной δ -модификации Bi_2O_3 (рисунок 1б). Другие авторы (Каплун А.Б., Мешалкин А.Б. и др.), указывают на эвтектический характер фазовых отношений в этой области (рисунок 1а). В нашей работе основное внимание было направлено на анализ микроструктуры полученных метастабильных фаз. Поэтому изучение образцов метастабильных фаз, полученных кристаллизацией расплавов, содержащих 22 мол. % GeO_2 , проводили с помощью оптической (микроскоп AXIO OBSERVER.Dlm.) и растровой

электронной (РЭМ) микроскопии (Carl Zeiss EVO – 50 HVP), РФА (Shimadzu XRD 6000) и ДТА (NETZSCH STA 449 Jupiter).

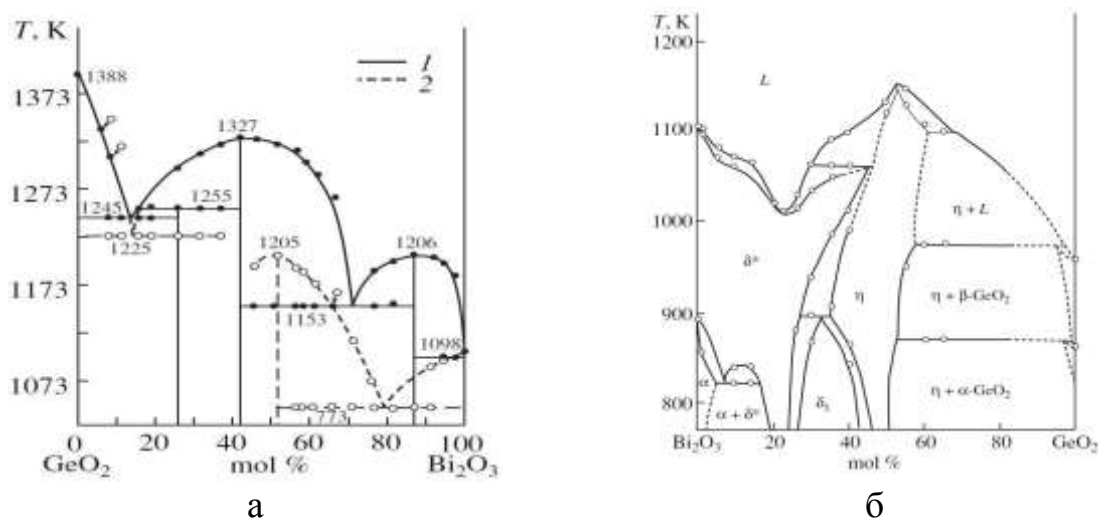


Рисунок 1. Фазовые диаграммы стабильного (а-1) и метастабильного (а-2,б) равновесий системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, а – с эвтектикой в области 22 мол. % GeO_2 , б – с областью ограниченных твердых растворов в области 22 мол. % GeO_2



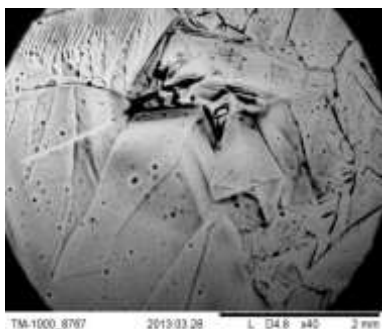
x200



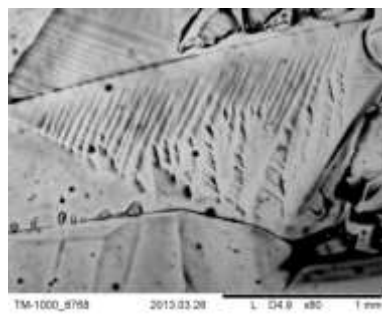
x500

Рисунок 2 – Результаты оптической микроскопии микроструктуры метастабильного образца с содержанием 22 мол. % GeO_2

На фотографиях (рис.2) хорошо видны зерна твердого раствора с измененными приграничными участками. Наблюдаемые изменения на границах зерен происходят при закалке образцов от температур 430 - 200°C, по видимому, за счет термических напряжений, инициирующих, при значительных температурных градиентах, процесс образования зародышей стабильных фаз, а при относительно низких термических градиентах – процесс искажения структуры δ^* -фазы с образованием твердого раствора β -фазы на основе β -модификации Bi_2O_3 . Указанный распад можно наблюдать в микроструктуре образца по границам зерен. Охлаждение образца в печи до комнатной температуры приводит к почти полному отсутствию заметного количества второй фазы.



а



б

Рисунок 3. РЭМ - изображение поверхности образца метастабильной фазы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ (22 мол. % GeO_2), полученного кристаллизацией расплава

Таблица 1 – Элементный состав образца метастабильной фазы, исследованного с помощью локального рентгеноспектрального анализа

Элемент	Ge	Bi
Мас. %	1.5	98.5

Результаты растровой электронной микроскопии подтверждают элементный количественный состав образцов (табл.1), а также выводы, полученные с помощью оптического микроструктурного анализа – на рис. 3 четко видны зерна твердого раствора и продукты его распада по границам.

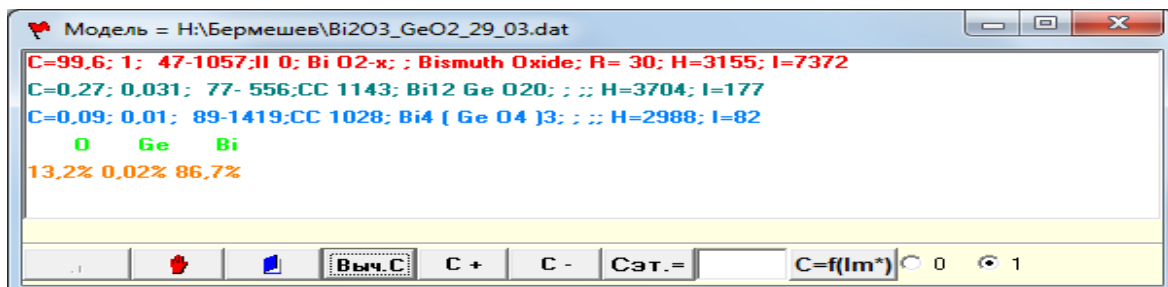


Рисунок 4 – Результаты РФА образца с содержанием 22 мол. % GeO_2

С помощью РФА (рис. 4) было установлено, что полученные при кристаллизации переохлажденного расплава образцы состоят из метастабильного δ^* - твердого раствора на основе высокотемпературной δ - Bi_2O_3 , частично перешедшего в твердый раствор на основе метастабильной β -модификации Bi_2O_3

Таким образом, совокупность полученных нами результатов подтверждает версию фазовой диаграммы метастабильного равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, представленную на рис. 1б и характеризующуюся образованием в области субсолидусных температур широких областей метастабильных твердых растворов на основе высокотемпературной δ -

Bi_2O_3